

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Feb 13, 2001

PUB-NO: JP02001040140A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001040140 A
TITLE: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD

PUBN-DATE: February 13, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KUNISAWA, TETSUYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO RUBBER IND LTD

APPL-NO: JP11211150

APPL-DATE: July 26, 1999

INT-CL (IPC): C08 L 9/00; B60 C 1/00; C08 K 5/11

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition for tire tread, which can suppress a change of an electric resistance in a tire with time accompanied by travelling, by compounding specified amounts of silica and an adipic acid derivative in a diene rubber.

SOLUTION: The rubber composition comprises 100 pts.wt. of a diene rubber, 40 to 90 pts.wt. of silica and 5 to 40 pts.wt. of an adipic acid derivative represented by the formula. In the formula, X and Y are each a linear or branched alkyl, an alkenyl or an alkynyl, each having from 1 to 5 carbon atoms; and (m) and (n) are each an integer of 5 to 20. It is preferred to further add a metal salt to the rubber composition. By the addition, the metal ion forms a chelate with the oxygen atom in the molecule of the adipic acid derivative and serves for ionic electrolysis, thereby reducing the electric resistance of the composition. The metal salt includes a perchlorate such as LiClO₄, KClO₄, NaClO₄, Mg(ClO₄)₂ or the like, and the amount thereof ranges from 1 to 5 pts.wt. per 100 pts.wt. of the adipic acid derivative.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Feb 13, 2001

DERWENT-ACC-NO: 2001-377358
DERWENT-WEEK: 200140
COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber composition for tire tread

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
SUMITOMO RUBBER IND LTD	SUMR

PRIORITY-DATA: 1999JP-0211150 (July 26, 1999)

[Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 2001040140 A	February 13, 2001		006	C08L009/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2001040140A	July 26, 1999	1999JP-0211150	

INT-CL (IPC): [B60 C 1/00](#); [C08 K 5/11](#); [C08 L 9/00](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001040140A
BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Diene-based rubber, 100 parts by weight, is blended with silica, 40-90 parts by weight, and an adipic acid derivative, 5-40 parts by weight.

DETAILED DESCRIPTION - The adipic acid derivative of formula (1) is new.

Y = 1-5C straight chain or branched alkyl, alkenyl, alkynyl;

m, n = integer of 5-20.

USE - The rubber composition is used for a tire tread.

ADVANTAGE - The rubber composition has low electrical resistance having no aged deterioration during traveling, balanced rolling resistance, and good abrasion resistance and wet performance. The hardness of the rubber composition has low temperature dependency, reducing a reduction of its performance at high temperatures and low temperatures.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RUBBER COMPOSITION TREAD

DERWENT-CLASS: A12 A25 A95 E19 Q11

CPI-CODES: A04-B01E; A08-P01; A08-P04; A08-R06A; E10-G02G1; E33-F; E33-G; E34-B04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805

C807 M411 M782 M904 M905 Q130 Q132 R024

Specific Compounds

01694K 01694M

Registry Numbers

1694U

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A103 A940 C017 C108 C300 C730 C801 C803 C804 C805

C807 M411 M782 M904 M905 Q130 Q132 R024

Specific Compounds

A0MESK A0MESM

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A111 A940 C017 C108 C300 C730 C801 C803 C804 C805

C807 M411 M782 M904 M905 M910 Q130 Q132 R024

Specific Compounds

01764K 01764M

Registry Numbers

1764U

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A119 A940 C017 C108 C300 C730 C801 C803 C804 C805

C807 M411 M782 M904 M905 M910 Q130 Q132 R024

Specific Compounds

01622K 01622M

Registry Numbers

1622U

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code

A212 A940 C017 C108 C300 C730 C801 C803 C804 C805

C807 M411 M782 M904 M905 Q130 Q132 R024

Specific Compounds

13275K 13275M

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code

H5 H589 H713 H716 H721 H722 H731 H8 J0 J012

J2 J272 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M231

M232 M233 M272 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M321

M323 M331 M332 M333 M340 M342 M382 M383 M391 M393

M416 M620 M782 M904 M905 Q130 Q132 R024

Markush Compounds

200040-59301-K 200040-59301-M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1622U ; 1694U ; 1764U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-115551

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-276232

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-40140
(P2001-40140A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 5/11		C 0 8 K 5/11	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-211150

(22) 出願日 平成11年7月26日 (1999.7.26)

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区臨浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 国澤 鉄也

兵庫県西宮市段上町2丁目24-5-302

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外2名)

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC071

AC081 AC091 BB151 CH052

DA030 DE198 DJ016 EH047

EX000 FD016 FD020 FD030

FD140 FD150 FD340

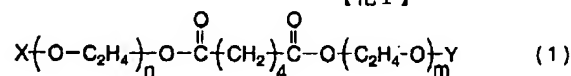
(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 電気抵抗を低減しかつ転動抵抗、耐摩耗性等の基本特性に優れたシリカ配合のタイヤ用ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ジエン系ゴム100重量部に対して、シリカを40~90重量部および下記的一般式(1)で表わされるアジピン酸誘導体を5~40重量部配合する。

【化1】



ここでX、Yは炭素数1~5の直鎖または分岐のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表わし、mおよび

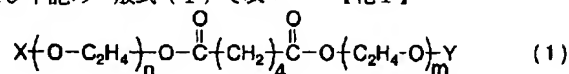
nは5~20の整数を表わす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエン系ゴム100重量部に対して、シリカを40～90重量部および下記的一般式(1)で表*

* わされるアジピン酸誘導体を5～40重量部を配合してなるトレッド用ゴム組成物。

【化1】



(式中X, Yは炭素数1～5の直鎖または分岐のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表わし、mおよびnは5～20の整数を表わす。)

【請求項2】 アジピン酸誘導体100重量部に対して1～5重量部の金属塩を配合してなる請求項1記載のトレッド用ゴム組成物。

【請求項3】 金属塩はLiClO₄, KClO₄, NaClO₄またはMg(ClO₄)₂である請求項2記載のトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はゴム組成物、特に転動抵抗に優れ、電気抵抗を効果的に低減したタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、車の低燃費化に対する社会的要請からタイヤの転動抵抗を低減させた低燃費タイヤの開発が行なわれており、そのためトレッド用ゴム組成物のヒステリシスロスを低下させることが一般的に行なわれている。そして、ヒステリシスロスを低下させる方法としては、トレッド用ゴム組成物のカーボンブラック配合量を減らし、その分充填材としてシリカを配合するのが効果的である。

【0003】しかし、カーボンブラックの配合量が少ないとトレッド用ゴム組成物の電気抵抗が高くなる。かかるトレッド用ゴム組成物を用いて得られるタイヤの電気抵抗も高くなり、走行中に静電気が車やタイヤに蓄積し、カーラジオのノイズやカーナビゲーションなどの無線システムの誤作動、さらにガソリン供給時のスパーク(発火)などを引き起こすという問題がある。したがって、カーボンブラックの配合量が少ないシリカ配合ゴム組成物においては、その電気抵抗を低減させることが重要である。

20

【0007】

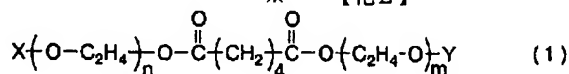
【発明が解決しようとする課題】そこでシリカ配合のゴム組成物において電気抵抗低減かつ転動抵抗、耐摩耗性等の基本物性はこれまでのアジピン酸エステル化合物を採用したときと同等以上にして、加えてその電気抵抗のタイヤ走行に伴う経時変化をなくしたタイヤ用ゴム組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明はジエン系ゴム100重量部に対して、シリカを40～90重量部および下記的一般式(1)で表わされるアジピン酸誘導体を5～40重量部を配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物である。

【0009】

【化2】



【0010】(式中X, Yは炭素数1～5の直鎖または分岐のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表わし、mおよびnは5～20の整数を表わす。)

そしてアジピン酸誘導体100重量部に対して1～5重量部の金属塩すなわち、LiClO₄, KClO₄, NaClO₄またはMg(ClO₄)₂を配合しているトレッド用ゴム組成物である。

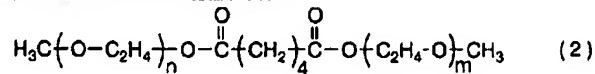
【0011】

★【発明の実施の形態】本発明において用いるジエン系ゴムとしては、従来からタイヤ用として用いられているものであれば特に制限はないが、たとえば天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム(IR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、イソプレンブタジエンゴム(IBR)、ブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などが挙げられ、こ

3

れらをそれぞれ単独で、または任意に混合して用いることができる。中でも、一般的にタイヤに用いられている汎用ゴムという点から、NR、BR、SBR、IRを用いることが好ましい。

【0012】次に本発明で用いられるアジピン酸誘導体*



【0014】ここでm、nは5～20特に好ましくは10～20の整数である。アジピン酸誘導体のゴム組成物への配合量はゴム成分100重量部に対して5～40重量部の範囲とする。配合量が40重量部を超えると組成物の電気抵抗は低減するが、一方で耐摩耗性が低下する。また3重量部未満の場合、組成物の電気抵抗の低減は十分でない。電気抵抗と耐摩耗性のバランスの観点から15～25重量部が好ましい。

【0015】さらに本発明においては、金属塩、特に金属の過塩素酸塩を配合することが好ましい。これはトレッド用ゴム組成物において、金属イオンがアジピン酸誘導体の分子中の酸素原子とキレートを形成し、イオン電解することでトレッドゴム組成物の電気抵抗を低減すると考えられる。金属塩としては、本発明のゴム組成物で金属塩を形成し得るものであればよく、たとえばLiClO₄、KClO₄、NaClO₄、Mg(ClO₄)₂などの過酸化塩素酸などが挙げられ、特にリチウム塩が好ましい。中でも、爆発の危険性がなく安全であり、しかもトレッドの耐摩耗性を向上させるという点から、LiClO₄を用いるのが好ましい。

【0016】金属塩の配合量として、前記アジピン酸誘導体100重量部に対して1～5重量部であればよいが、導電性を高めるためには3～5重量部であることがより好ましい。

【0017】次に、本発明において用いるシリカとしてタイヤの分野において用いられているものであれば特に制限はないが、たとえばタイヤ、タイヤの転動抵抗、ゴムへの補強効果およびゴム加工性という点からBET比表面積が100～250m²/gであり、DBP吸油量が150～280ml/100g、CTAB表面積が50～350m²/g、好ましくは100～250m²/g、粒子サイズが10～100μmであるものが好ましい。

【0018】かかるシリカについて市販されているものとして、たとえば日本シリカ(株)製のニアシルVN3、ニアシルAQ、ローヌブーラン(社)製のZ1165MP、Z165Gr、デグッサのウルトラシールVN3などがある。

【0019】本発明におけるシリカの配合量としては、前記ジエン系ゴム100重量部に対して40～90重量部であればよいが、転動抵抗およびウェット性能を確保するという点から、60～90重量部であることが好

4

*は前記(1)式の化学構造を有するが、たとえば下記の一般式(2)で表わされる化合物とすることができる。

【0013】

【化3】

※ましい。

【0020】次に本発明においては、シランカップリング剤を配合することが好ましい。これは、シランカップリング剤を配合すると、シランカップリング剤を介して前記アジピン酸誘導体とジエン系ゴムとが化学的に結合し、その結果、電気抵抗を低減するとともに転動抵抗、耐摩耗性を向上させ、かつウェット性能を向上させることができる。さらにゴム組成物の硬さの温度依存性が小さくなり高温、低温時の使用において性能の低下が軽減される。

【0021】かかるシランカップリング剤としては一般に用いられているものであれば特に制限はなく、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどがある。

【0022】シランカップリング剤の配合量としては、転動抵抗を低減させ、かつウェット性能を向上させるために、ゴム成分100重量部に対して2～10重量部、好ましくは3～7重量部配合される。

【0023】なお、本発明では充填剤としてカーボンブラックをシリカとともに配合することが好ましい。ここでカーボンブラックはゴム成分100重量部に対して10～50重量部、シリカ配合量に対して10～100重量%の範囲で配合される。使用されるカーボンブラックの物性はBET比表面積が40～160m²/gの範囲、DBP吸油量が80～120ml/100gの範囲、CTAB吸油量が40～170m²/gの範囲のものが好適である。

【0024】本発明のゴム組成物には、前記成分のほか、たとえばタルク、クレーなどの充填剤、パラフィン系、アロマ系、ナフテン系のプロセスオイルなどの軟化剤、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、シクロペンタジエン系樹脂などの粘着付与剤、イオウ、過酸化合物などの加硫剤、加硫促進剤、ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫助剤、老化防止剤などを本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて適宜配合することができる。

【0025】次に、本発明のトレッドゴム組成物を製造する方法は次のとおりである。本発明のトレッド用ゴム組成物は、常法で前記成分を一度に混合して得ることができる。しかし本発明ではアジピン酸誘導体とシリカと

を予め混合し、アジピン酸誘導体をシリカ表面に物理的または化学的に担持させてからほかの成分と混合することが好ましい。

【0026】また金属塩を配合する場合は、イオン電導のキレートを形成させるため予めアジピン酸誘導体と混合して用いることが好ましい。

【0027】

【実施例】表1および表2に示す配合割合に従い、神戸製鋼(株)製の1.7リットルのバンバリーミキサーを用い、ゴム成分にアジピン酸誘導体とシリカを混合し、次にイオウおよび加硫促進剤を除くすべての成分を約150℃で4分間混練して混練物を得た。次いで得られた混練物にイオウ1.5重量部および加硫促進剤3.0重量部を加え、二軸ローラーを用いて80℃で4分間混練し、さらに170℃で10分間加硫することによって実施例1～3および比較例1～5を得た。次に表1および表2に示す配合割合に従い、アジピン酸誘導体にリチウム塩を予め混合したほかは実施例1～3と同様に実施例4および5を得た。その試験結果を表2に示す。

【0028】得られた加硫後のトレッド用ゴム組成物について以下の方法で試験を行なった。

【0029】(1) 体積固有抵抗値

加硫後のトレッド用ゴム組成物から12cm×12cm×2mmの寸法のサンプルを作製し、アドバンテスト社製のADVANTESTER8340Aの電気抵抗測定器を用いて印加電圧1000V、温度25℃、湿度50%の条件で体積固有抵抗値を測定した。体積固有抵抗値は11未満であることが好ましい。

*

*【0030】(2) 転動抵抗(tanδ)

岩本製作所(株)製のVES-F-3を用いて、周波数10Hz、初期歪み10%、動歪み2%で60℃におけるtanδを測定した。このtanδ値が小さいほど転動抵抗に有利となる。なおtanδはタイヤ新品時と3万km走行後において測定した(3) 摩耗試験

岩本製作所(株)製の測定装置で荷重2.5kgf、スリップ比40%で摩耗性能を測定した。評価は後述する比較例1の場合を100として指数で表わした。指数値が大きいほど耐摩耗性に優れている。

【0031】(4) ウエット性能

175/70R13サイズのタイヤを作製し、これを乗用車で装着して低μのタイルが敷き詰められ、かつ水が散布されているテストコースにおいて円旋回し、スリップするときの最高速度を測定し、比較例1の場合を100として指数でウエット性能を評価した。指数値が大きいほどウエット性能に優れている。

【0032】(5) タイヤの電気抵抗

前記(4)の試験で用いたタイヤについて、メガオーム計を用い、内圧200kPa、荷重2.94kN、印加電圧1000V、温度25℃、湿度50%の条件でリムの中央部とタイヤが接地している導体板の間の抵抗値を測定した。電気抵抗は9未満であることが好ましい。タイヤの電気抵抗値はタイヤ新品時と、3万km走行後において測定した。

【0033】

【表1】

種類	配合剤		配合量 (重量部)
	製造会社	商品名	
ジエン系ゴム	日本ゼオン製	ニッパール 9520	100
シリカ 注1)	デグサ製	ウルトラシルVN-3	75
カーボン 注2)	昭和特殊製	N220	15
シランカップリング剤	デグサ製	SI69	6
アジピン酸誘導体	三建化工製	US-500	変量
リチウム塩	過塩素酸リチウム(LiClO ₄)		変量
ブチルゴム	出光興産製	ダイナメル PS32	20
ワックス	大内新興化学製	サンノックワックス	2
老化防止剤	フルキス製	サントフレックス13	2
ステアリン酸	日本油脂製	桐	2
亜鉛華	三井金属工業製	酸化亜鉛2号	2
硫黄	経井沢精錬所製	イナ	1.5
促進剤	大内新興化学製	ノセラーNS	2
	住友化学工業製	ゾクシン-BD	1

注1) BET比表面積172m²/g、DBP吸油量162ml/100g、

CTAB表面積165 m²/g

注2) BET比表面積110~120m²/g、DBP吸油量110~120ml/100g、

CTAB表面積100~120m²/g

【0034】

※ ※【表2】

新品時のデータ	比較例			実施例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
US-500(重量部)注1)	-	3	50	5	20	40	20	20
LiClO ₄ (重量%)注2)	-	-	-	-	-	-	1	5
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	14.2	12.4	8.1	10.7	9.0	8.5	8.9	8.4
タイヤの電気抵抗 (Ω)	12.0	9.5	6.2	8.0	7.1	6.4	6.9	6.4
転動抵抗($\tan \delta$)	0.19	0.17	0.14	0.16	0.15	0.14	0.15	0.15
摩耗性能(指数)	100	100	89	99	97	93	97	99
ウェット性能(指数)	100	100	110	101	104	108	104	104

注1) ゴム成分100重量部に対する割合

注2) アジピン酸誘導体(US-500)に対する割合

【0035】

* * 【表3】

		比較例			実施例
		1	4	5	2
US-500(重量部)	注1)	-	-	-	20
US-600(重量部)	注2)	-	20	-	-
US-70(重量部)	注3)	-	-	20	-
体積固有抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)		14.2	9.5	9.7	9.0
タイヤの電気抵抗 (Ω)	新品時	12.0	7.3	7.5	7.1
	3万km走行後	12.2	11.2	7.6	7.2
転動抵抗($\tan \delta$)	新品時	0.19	0.18	0.15	0.15
	3万km走行後	0.22	0.18	0.17	0.16
摩耗性能(指数)		100	95	94	97
ウェット性能(指数)		100	104	104	104

注1) US-500 $\text{CH}_3 + \text{CO}_2\text{H}_4 + \text{nCOO} + \text{CH}_2 + \text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{nCH}_3$
(式中nは10~20の整数)

注2) US-600 $\text{H} + \text{O-C}_2\text{H}_4 + \text{nCOO} + \text{CH}_2 + \text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} + \text{mH}$
(式中のmは10~20の整数)

注3) US-70 $\text{CpH}_{2p+1}\text{O-C}_2\text{H}_4\text{O-C}_2\text{H}_4\text{O-COO-(CH}_2)_4\text{-COO-C}_2\text{H}_4\text{O-C}_2\text{H}_4\text{-OOCpH}_{2p+1}$
(式中のpは1,2または4)

【0036】比較例1~3および実施例1~3の評価結果から電気抵抗と転動抵抗($\tan \delta$)を同時に下げ耐摩耗性を維持しつつウェット性能が向上しているのはUS-500を5~40重量部配合した実施例1~3で、その中でも実施例2が最も好ましい。

【0037】実施例4および5から金属塩を配合すると電気抵抗がさらに低減することがわかる。

【0038】表3の比較例1、4、5および実施例2の評価結果からUS-500は、これまでのアジピン酸ジエステル化合物であるUS-600(比較例4)と比較して電気抵抗、転動抵抗($\tan \delta$)、摩耗性能、ウェット性能の面で同等〜やや向上していることがわかる。またUS-70(比較例5)に比べて電気抵抗の面で優れていることがわかる。

【0039】表3の比較例1、4、5および実施例2の評価結果からUS-500(実施例2)は走行に伴う電気抵抗、転動抵抗の変化がUS-600(比較例4)に比べて小さく優れている。また、US-70(比較例5)は走行の経時的変化はUS-600(比較例4)より※50

※りも少ないが電気抵抗の低減の面でUS-500(実施例2)に劣る。すなわちUS-500(実施例2)はUS-70(比較例5)よりも電気抵抗の低減が大きく、US-600(比較例4)のように走行後電気抵抗が高くなることはない。

【0040】US-500(実施例2)は両末端にメトキシ基を有しておりこれがシリカ表面の水酸基と脱アルコール反応で強固な化学結合を起こし、走行後においてもUS-500(実施例2)がタイヤ外部やトレッド以外の内部に移行することがない。

【0041】今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、走行による経時変化のない電気抵抗の低いトレッドゴム組成物を得ることがで

き、さらにバランスのよい転動抵抗、耐摩耗性および良好なウェット性能を有するシリカ配合のトレッドゴム組

成物を得ることができる。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in a rubber constituent, especially rolling resistance, and relates to the rubber constituent for tire treads which reduced electric resistance effectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally development of the low-fuel-consumption tire which reduced rolling resistance of a tire being performed from the social request to low-fuel-consumption-izing of a vehicle, therefore reducing the hysteresis loss of the rubber constituent for treads in recent years is performed. And it is effective to reduce the carbon black loadings of the rubber constituent for treads, and to blend a silica as the part filler as an approach of reducing a hysteresis loss.

[0003] However, if there are few loadings of carbon black, the electric resistance of the rubber constituent for treads will become high. It becomes high, and static electricity also accumulates the electric resistance of the tire obtained using this rubber constituent for treads in a vehicle or a tire, and incorrect actuation of wireless systems, such as a noise of a car radio and car navigation, and the problem of causing the spark at the time of gasoline supply (ignition) etc. further are during transit. Therefore, in a silica compound constituent with few loadings of carbon black, it is important to reduce the electric resistance.

[0004] Conventionally, in the rubber constituent using carbon black as a bulking agent, the technique which blends adipate as a plasticizer is well-known. For example, there are JP,60-223840,A, JP,61-66733,A, JP,63-43937,A, JP,1-242644,A, and JP,7-292154,A.

[0005] However, no these make a technical problem reduction of electric resistance in the rubber constituent which uses together a silica independent or carbon black, and a silica as a bulking agent.

[0006] In addition, the applicant has already done patent application of the technique of blending an adipate compound with the rubber constituent of silica combination, and reducing electric resistance (Japanese Patent Application No. 9-355412). Although this technique could attain reduction of the electric resistance of a rubber constituent, the problem that the di-ester adipate compound which is a conductive plasticizer shifted to internal structures other than the tire exterior or a tread, and electric resistance became high gradually with transit of a tire remained.

[0007]

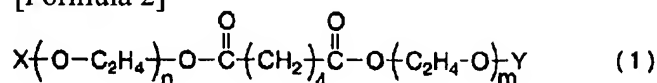
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, in the rubber constituent of silica combination, radical genuine article nature, such as electric resistance reduction and rolling resistance, and abrasion resistance, is offering the rubber constituent for tires which carried out the time of adopting an old adipate compound, and more than the EQC, and, in addition, lost aging accompanying tire transit of the electric resistance.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is a rubber constituent for tire treads which comes to blend [5 - 40 weight section] the adipic-acid derivative expressed with 40 - 90 weight section and the following general formula (1) in a silica to the diene system rubber 100 weight section.

[0009]

[Formula 2]



[0010] (The straight chain of carbon numbers 1-5 or the alkyl group of branching, an alkenyl radical, and an alkynyl group are expressed, and, as for the inside X and Y of a formula, m and n express the integer of 5-20.)

And it is the rubber constituent for treads which has blended the metal salt, LiClO₄, KClO₄, NaClO₄, or Mg (ClO₄)₂, of 1 - 5 weight section to the adipic-acid derivative 100 weight section. [i.e.,]

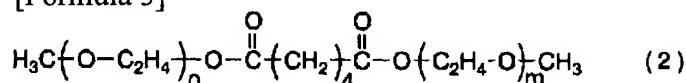
[0011]

[Embodiment of the Invention] Although there will be especially no limit as diene system rubber used in this invention if used as an object for tires from the former, natural rubber (NR), styrene butadiene rubber (SBR), polyisoprene rubber (IR), ethylene propylene diene rubber (EPDM), isoprene butadiene rubber (IBR), butadiene rubber (BR), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), chloroprene rubber (CR), etc. are mentioned, for example, it is independent, respectively, or these can be mixed and used for arbitration. It is desirable to use NR, BR, SBR, and IR from the point of the general-purpose rubber generally used for the tire especially.

[0012] Next, although the adipic-acid derivative used by this invention has the chemical structure of the aforementioned (1) formula, it can be used as the compound expressed with the following general formula (2), for example.

[0013]

[Formula 3]



[0014] here -- m and n -- 5-20 -- it is the integer of 10-20 especially preferably. Let the loadings to the rubber constituent of an adipic-acid derivative be the range of 5 - 40 weight section to the rubber component 100 weight section. Although the electric resistance of a constituent will be reduced if loadings exceed 40 weight sections, abrasion resistance falls by one side. Moreover, reduction of the electric resistance of a constituent is not enough the case of under 3 weight sections. The viewpoint of the balance of electric resistance and abrasion resistance to 15 - 25 weight section is desirable.

[0015] In this invention, it is still more desirable to blend a metal salt, especially a metaled perchlorate. It is thought that this reduces the electric resistance of a tread rubber constituent in the rubber constituent for treads by a metal ion forming the oxygen atom and chelate in the molecule of an adipic-acid derivative, and carrying out ion electrolysis. Peroxidation chloric acids, such as LiClO₄, KClO₄, NaClO₄, and Mg (ClO₄)₂, etc. are mentioned, and especially lithium salt is [that what is necessary is just what can form a metal salt with the rubber constituent of this invention as a metal salt] desirable. It is desirable to use LiClO₄ from the point of it being [no danger of explosion] and being safe, and moreover raising the abrasion resistance of a tread especially.

[0016] Although what is necessary is just 1 - 5 weight section, in order to raise conductivity to said adipic-acid derivative 100 weight section as loadings of a metal salt, it is more desirable that it is 3 - 5 weight section.

[0017] Next, although there will be especially no limit if used in the field of a tire as a silica used in this invention For example, the point of the reinforcement effectiveness and rubber workability to rolling resistance of a tire and a tire and rubber to a BET specific surface area is 100-250m²/g. 50-350m²/g and the thing 100-250m²/g and whose grain size are 10-100 micrometers preferably have [DBP oil absorption] 150-280ml / 100g, and desirable CTAB surface area.

[0018] The nip sill VN3 made from Japanese Silica, the nip sill AQ, Z1165MP of make [Rhone Poulenc], Z165Gr, the ultra seal VN3 of Degussa, etc. are one of those are marketed about this silica.

[0019] It is desirable that it is 60 - 90 weight section from the point of securing rolling resistance and wet ***** to said diene system rubber 100 weight section as loadings of the silica in this invention although what is necessary is just 40 - 90 weight section.

[0020] Next, in this invention, it is desirable to blend a silane coupling agent. If a silane coupling agent is blended, said adipic-acid derivative and diene system rubber can join together chemically through a silane coupling agent, consequently this can raise rolling resistance and abrasion resistance while it reduces electric resistance, and can raise the wet engine performance. Furthermore the temperature dependence of the hardness of a rubber constituent becomes small, and performance degradation is mitigated in the use at the time of an elevated temperature and low temperature.

[0021] If generally used as this silane coupling agent, there is especially no limit, for example, it has vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, N-(2 aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane, etc.

[0022] in order to reduce rolling resistance and to raise the wet engine performance as loadings of a silane coupling agent -- the rubber component 100 weight section -- receiving -- 2 - 10 weight section -- 3-7 weight section combination is carried out preferably.

[0023] In addition, it is desirable to blend carbon black with a silica as a bulking agent in this invention. Carbon black is blended in 10 - 100% of the weight of the range to 10 - 50 weight section and silica loadings here to the rubber component 100 weight section. The thing of the range whose BET specific surface area is 40-160m²/g, the range whose DBP oil absorption is 80-120ml / 100g, and the range whose CTAB oil absorption is 40-170m²/g is suitable for the physical properties of the carbon black used.

[0024] It can blend with the rubber constituent of this invention suitably if needed in the range which does not spoil the effectiveness of this invention for vulcanization assistants, such as vulcanizing agents, such as tackifiers, such as softeners, such as process oil of bulking agents, such as talc and clay, paraffin series, an aroma system, and a naphthene, cumarone indene resin, rosin system resin, and cyclopentadiene system resin, sulfur, and a peroxide, a vulcanization accelerator, stearin acid, and a zinc oxide, an antioxidant, etc. other than said component.

[0025] Next, the method of manufacturing the tread rubber constituent of this invention is as follows. With a conventional method, it can mix at once and the rubber constituent for treads of this invention can obtain said component. However, after mixing an adipic-acid derivative and a silica beforehand and making a silica front face support an adipic-acid derivative with this invention physically or chemically, mixing with other components is desirable.

[0026] Moreover, when blending a metal salt, in order to make the chelate of ionic conduction form, it is desirable to mix with an adipic-acid derivative beforehand and to use.

[0027]

[Example] According to the blending ratio of coal shown in Table 1 and 2, the silica was mixed with the adipic-acid derivative for the rubber component, then, all the components except sulfur and a vulcanization accelerator were kneaded for 4 minutes at about 150 degrees C using the 1.7l. Banbury mixer by Kobe Steel, Ltd., and the kneading object was obtained. Subsequently, the sulfur 1.5 weight section and the vulcanization-accelerator 3.0 weight section were added to the obtained kneading object, it kneaded for 4 minutes at 80 degrees C using the 2 shaft roller, and examples 1-3 and the examples 1-5 of a comparison were acquired by vulcanizing for 10 minutes at 170 more degrees C. Next, according to the blending ratio of coal shown in Table 1 and 2, lithium salt was beforehand mixed to the adipic-acid derivative, and also the examples 4 and 5 as well as examples 1-3 were acquired. The test result is shown in Table 2.

[0028] It examined by the following approaches about the rubber constituent for treads after the obtained vulcanization.

[0029] (1) The sample of a 12cmx12cmx2mm dimension was produced from the rubber constituent for treads after volume resistivity value vulcanization, and the volume resistivity value was measured using the electric resistance measuring instrument of ADVANTESTER8340A by ADVANTEST CORP. on the conditions of applied-voltage 1000V, the temperature of 25 degrees C, and 50% of humidity. As for

a volume resistivity value, it is desirable that it is less than 11.

[0030] (2) Rolling resistance (δ)

δ in 60 degrees C was measured using Iwamoto Factory VES-F -3 at the frequency of 10Hz, 10% of initial distortion, and 2% of dynamic strains. It becomes advantageous to rolling resistance, so that this δ value is small. (3) which measured δ the time of a tire new article, and after 30,000km transit Abrasion test Iwamoto Factory measuring device -- load 2.5kgf and a slip ratio -- abrasiveness ability was measured at 40%. [in addition,] Evaluation set to 100 the case of the example 1 of a comparison mentioned later, and expressed it with the characteristic. It excels in abrasion resistance, so that an index number is large.

[0031] (4) Circle revolution was carried out in the test course where the tire of wet engine performance 175 / 70R13 size is produced, and it equips with this by passenger car, and is covered with a tile low [μ], and water is sprinkled, and the characteristic estimated the wet engine performance, having measured the full speed when slipping and having used the case of the example 1 of a comparison as 100. It excels in the wet engine performance, so that an index number is large.

[0032] (5) the conductor which the center section and tire of a rim have grounded about the tire used by the trial of the electric resistance above (4) of a tire using a megohmmeter on the conditions of internal pressure 200kPa, load 2.94kN, applied-voltage 1000V, the temperature of 25 degrees C, and 50% of humidity -- the resistance between plates was measured. As for electric resistance, it is desirable that it is less than nine. The electric resistance value of a tire was measured the time of a tire new article, and after 30,000km transit.

[0033]

[Table 1]

種類	配合剤		配合量 (重量部)
	製造会社、	商品名	
ジエン系ゴム	日本ゼオン製	ニッパール 9520	100
シリカ 注 1)	デグサ製	ウルテール VN-3	75
カーボン 注 2)	昭和キヤート製	N220	15
シランカップリング剤	デグサ製	Si69	6
アジピン酸誘導体	三建化工製	US-500	変量
リチウム塩	過塩素酸リチウム (LiClO_4)		変量
ブチルオイル	出光興産製	ブチルオイル PS32	20
ワックス	大内新興化学製	サンノックワックス	2
老化防止剤	フレキス製	サントフレックス 13	2
ステアリン酸	日本油脂製	桐	2
亜鉛華	三井金属工業製	酸化亜鉛 2 号	2
硫黄	経井沢精練所製	イナ	1.5
促進剤	大内新興化学製	ノケラ-NS	2
	住友化学工業製	ゾクソール D	1

注 1) BET 比表面積 $172\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量 $162\text{ml}/100\text{g}$ 、

CTAB 表面積 $165\text{m}^2/\text{g}$

注 2) BET 比表面積 $110\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量 $110\sim 120\text{ml}/100\text{g}$ 、

CTAB 表面積 $100\sim 120\text{m}^2/\text{g}$.

[0034]

[Table 2]

新品時のデータ	比較例			実施例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
US-500(重量部) 注 1)	-	3	50	5	20	40	20	20
LiClO ₄ (重量%) 注 2)	-	-	-	-	-	-	1	5
体積固有抵抗 (Ω・cm)	14.2	12.4	8.1	10.7	9.0	8.5	8.9	8.4
ワイヤの電気抵抗 (Ω)	12.0	9.5	6.2	8.0	7.1	6.4	6.9	6.4
転動抵抗(tan δ)	0.19	0.17	0.14	0.16	0.15	0.14	0.15	0.15
摩耗性能(指数)	100	100	89	99	97	93	97	99
ウェット性能(指数)	100	100	110	101	104	108	104	104

注 1) ゴム成分 100 重量部に対する割合

注 2) アジピン酸誘導体 (US-500) に対する割合

[0035]

[Table 3]

		比較例			実施例
		1	4	5	2
US-500(重量部)	注 1)	-	-	-	20
US-600(重量部)	注 2)	-	20	-	-
US-70(重量部)	注 3)	-	-	20	-
体積固有抵抗 (Ω・cm)		14.2	9.5	9.7	9.0
ワイヤの電気抵抗 (Ω)	新品時	12.0	7.3	7.5	7.1
	3 万 km 走行後	12.2	11.2	7.6	7.2
転動抵抗 (tan δ)	新品時	0.19	0.16	0.15	0.15
	3 万 km 走行後	0.22	0.18	0.17	0.16
摩耗性能(指数)		100	95	94	97
ウェット性能(指数)		100	104	104	104

注 1) US-500 $\text{CH}_3-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4)_n-\text{CH}_3$

(式中 n は 10~20 の整数)

注 2) US-600 $\text{H}-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_m-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4)_n-\text{O}-\text{H}$

(式中の m は 10~20 の整数)

注 3) US-70 $\text{C}_6\text{H}_{2p+1}\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{2p+1}$

(式中の p は 1, 2 または 4)

[0036] Lowering electric resistance and rolling resistance (tandelta) to coincidence from the evaluation result of the examples 1-3 of a comparison, and examples 1-3, and maintaining abrasion resistance, that the wet engine performance is improving are the examples 1-3 which carried out 5-40 weight section combination of US-500, and its example 2 is the most desirable also in it.

[0037] When a metal salt is blended from examples 4 and 5, it turns out that electric resistance decreases further.

[0038] US-600 (example 4 of a comparison) whose US-500 are an old di-ester adipate compound from the examples 1, 4, and 5 of a comparison of Table 3, and the evaluation result of an example 2 -- comparing -- the field of electric resistance, rolling resistance (tandelta), abrasiveness ability, and the wet engine performance -- EQC - it turns out that it is improving a little. Moreover, it turns out that it excels in the field of electric resistance compared with US-70 (example 5 of a comparison).

[0039] US-500 (example 2) is small excellent in change of the electric resistance accompanying transit, and rolling resistance compared with US-600 (example 4 of a comparison) from the examples 1, 4, and 5 of a comparison of Table 3, and the evaluation result of an example 2. Moreover, a change of transit

with time is inferior to US-500 (example 2) in it in respect of reduction of electric resistance, although there is less US-70 (example 5 of a comparison) than US-600 (example 4 of a comparison). That is, US-500 (example 2) has reduction of electric resistance larger than US-70 (example 5 of a comparison), and the electric resistance after transit does not become high like US-600 (example 4 of a comparison).

[0040] US-500 (example 2) has the methoxy group in both ends, and US-500 (example 2) shifts a chemical bond with this firm at the hydroxyl group and dealcoholization reaction on the front face of a silica neither in the tire exterior nor the interior other than a tread after a lifting and transit.

[0041] It should be thought that the gestalt of the operation indicated this time is [no] instantiation at points, and restrictive. The range of this invention is shown by the above-mentioned not explanation but claim, and it is meant that all modification in a claim, equal semantics, and within the limits is included.

[0042]

[Effect of the Invention] According to this invention, a tread rubber constituent with low electric resistance without aging by transit can be obtained, and the tread rubber constituent of the rolling resistance with still more sufficient balance and the silica combination which has the wear-resistant and good wet engine performance can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

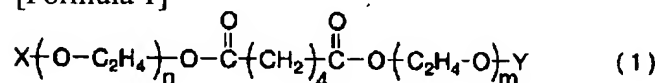
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The rubber constituent for treads which comes to blend [5 - 40 weight section] the adipic-acid derivative expressed with 40 - 90 weight section and the following general formula (1) in a silica to the diene system rubber 100 weight section.

[Formula 1]



(The straight chain of carbon numbers 1-5 or the alkyl group of branching, an alkenyl radical, and an alkynyl group are expressed, and, as for the inside X and Y of a formula, m and n express the integer of 5-20.)

[Claim 2] The rubber constituent for treads according to claim 1 which comes to blend the metal salt of 1 - 5 weight section to the adipic-acid derivative 100 weight section.

[Claim 3] A metal salt is a rubber constituent for treads according to claim 2 which is LiClO₄, KClO₄, NaClO₄, or Mg (ClO₄)₂.

[Translation done.]